

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239459

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/08
C08K 3/10
C08K 3/22
C08K 3/38
C08K 5/3492
H01B 3/44
// (C08L 23/08
C08L 23:26
C08L 83:04)

(21)Application number : 11-040946

(71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : HAYASHI AKIO
HOTTA KATSUHIRO
ISHIHARA KOJI

(54) FLAME-RETARDANT ETHYLENE RESIN COMPOSITION AND ELECTRICAL WIRE/CABLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ethylene resin composition having an improved flame- drooping property and a high flame retardance which is suitable for insulating layers or sheath layers of communication cables.

SOLUTION: To 100 pts.wt. base resin component comprising from 50 to 95 wt.% at least one copolymer (A) selected from a copolymer of ethylene and a vinyl ester, a copolymer of ethylene and an „,„-unsaturated carboxylic ester and a linear, ultra-low density copolymer of ethylene and an „-olefin, and from 50 to 5 wt.% linear ethylene/„-olefin copolymer (B) which is polymerized using a single-site catalyst wherein the melt flow rate is from 0.5 to 50 g/10 min, the density is from 0.86 to 0.935 g/cm³ and the Mw/Mn is 3.0 or smaller, from 2 to 50 pts.wt. functional group-containing compound-modified ethylenic resin (C), from 5 to 250 pts.wt. metal hydrate (D), from 1 to 12 pts.wt. triazine ring-containing compound (E) and from 0.5 to 5 pts.wt. at least one flame retardance-imparting compound (F) chosen from boron compounds, molybdenum compounds and powder silicones, are mixed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-239459

(P 2000-239459A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000. 9. 5)

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テマコード (参考)
C O 8 L	23/08		C O 8 L 23/08	4J002
C O 8 K	3/10		C O 8 K 3/10	5G305
	3/22		3/22	
	3/38		3/38	
	5/3492		5/3492	
審査請求		未請求	請求項の数 2	O L
			(全 10 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平11-40946			
(22) 出願日	平成11年2月19日 (1999. 2. 19)			
(71) 出願人	000230331 日本ユニカー株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号			
(72) 発明者	林 昭夫 神奈川県横浜市南区中里3-9-32			
(72) 発明者	堀田 勝廣 神奈川県横須賀市武5-25-17			
(72) 発明者	石原 康二 東京都品川区荏原7-16-12			
(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二			
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性エチレン系樹脂組成物及び電線・ケーブル

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 火垂れ性が改善されて高度の難燃性を持つ、通信用ケーブルの絶縁層やシース層に好適なエチレン系樹脂組成物。

【解決手段】 エチレンとビニルエステルとの共重合体、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体及び直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体の少なくとも1種 (A) 50~95重量%、およびメルトフローレートが0.5~50g/10分、密度が0.86~0.935g/cm³、Mw/Mnが3.0以下であるシングルサイト触媒で重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) 50~5重量%からなるベース樹脂成分100重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) 2~50重量部、金属水和物 (D) 5~250重量部、トリアジン環含有化合物 (E) 1~12重量部、ホウ素系化合物、モリブデン系化合物及び粉末シリコンの少なくとも1種の難燃性付与化合物 (F) 0.5~5重量部を配合。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンとビニルエステルとの共重合体、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体及び直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種のエチレン系重合体成分(A)50~95重量%、およびメルトフローレートが0.5~50g/10分、密度が0.86~0.935g/cm³、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3.0以下であるシングルサイト触媒で重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体(B)50~5重量%からなるベース樹脂成分100重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂(C)2~50重量部、金属水和物(D)5~250重量部、トリアジン環含有化合物(E)1~12重量部、およびホウ素系化合物、モリブデン系化合物及び粉末シリコンからなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃性付与化合物(F)0.5~5重量部を配合してなることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性エチレン系樹脂組成物を被覆してなる電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性エチレン系樹脂組成物及びその被覆電線・ケーブルに関し、より詳しくは、従来のものと比べて火垂れ性が改善され高度の難燃性を持つ、通信用ケーブルの絶縁層やシース層に好適に使用されるエチレン系樹脂組成物、及び該組成物を被覆してなる高度の垂直トレー燃焼試験成績を有する電線・ケーブルに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電線被覆材等の樹脂材料としては、塩化ビニル樹脂組成物が一般的に使用されていたが、近年になってからは、この塩化ビニル樹脂が燃焼する時に有毒なハロゲン含有ガスを発生することから、ハロゲン特に塩素に起因する人体への安全性や環境問題の対応として、燃焼時にハロゲン含有ガスを発生しない熱可塑性樹脂が求められるようになった。そのため、塩化ビニル樹脂に代わるベース樹脂成分として、これまで、高圧法で製造された分岐状・低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のようなエチレン系樹脂が用いられ、これらのエチレン系樹脂に水酸化マグネシウム等の無機難燃剤を配合した種々の難燃性エチレン系樹脂組成物が数多く提案されている。例えば、特開昭61-213238号公報及び特開昭63-72744号公報には、エチレン系樹脂組成物の加工性、機械的特性を改良するために、ベース樹脂成分自体の燃焼性を低め、難燃剤の均一分散性を高めて難燃性、加工性を向上させた直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体(以下、「V

LDPE」とも略称する)が記載されている。さらに、特開平9-59441号公報には、VLDPE及びシングルサイト触媒を使用して製造された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン系ベース樹脂成分に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂及び難燃剤を配合してなる難燃性エチレン系樹脂組成物が記載されており、このものは、機械的特性、低温特性、絶縁性、加工性ならびに柔軟性に優れ、着色性も良好な特に電線被覆等に好適な難燃性エチレン系樹脂組成物であると述べられている。また、熱可塑性樹脂に配合するノンハロゲン系難燃剤としては、前記した水酸化マグネシウム等の金属水和物の単独使用以外に、金属水和物と例えばメラミンあるいはメラミンシアヌレートとの組み合わせが、例えば特開昭54-26837号公報や特開平7-216144号公報に開示されており、その併用により、難燃性、機械的特性等への効果があると述べられている。しかし、以上の難燃性エチレン系樹脂組成物は、電線・ケーブルの被覆に用いられた際、いずれも電線・ケーブルとして要求される全ての性能を満たすものではなく、さらに、例えば、上記特開平9-59441号公報に記載したような、VLDPE、シングルサイト触媒を使用して製造された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体及び官能基含有化合物変性エチレン系樹脂からなる樹脂成分に、上記ノンハロゲン系難燃剤の組み合わせを配合した難燃性エチレン系樹脂組成物の場合にあっても、その組成物を被覆してなる電線・ケーブルは、国際的な基準の1つであるUnderwriters Laboratory社のUL94基準には合格はするものの、カナダのCSA規格(C22.2 No. 0.3-92)による垂直トレー燃焼試験では、必ずしも好結果を得られるものではなかった。そのため、ハロゲン特に塩素に起因する人体への安全性や環境問題への対応が求められる近年においては、カナダのCSA規格(C22.2 No. 0.3-92)による垂直トレー燃焼試験にも合格し、電線・ケーブルとして要求される全ての性能を満たすことのできる難燃性エチレン系樹脂組成物の一日も早い出現が待ち望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術で得られる難燃性エチレン系樹脂組成物の加工性、引張強さ、伸び、硬度、衝撃強度、柔軟性等の機械的特性や熱安定性を保持したまま、さらに塩化ビニル樹脂化合物に匹敵する高度な難燃性をもった電線被覆に好適に使用できる難燃性エチレン系樹脂組成物、及びこれを被覆してなる電線・ケーブルを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定のエチレン系ベース樹脂成分に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂と、金属水和物と、トリアジン環含有化合物と、さら

には、ホウ素系化合物、モリブデン系化合物及び粉末シリコンからなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃性付与化合物とを、それぞれ特定の配合割合で配合することにより、上記の課題が解決できることを見出し、本発明は、これらの知見に基づいて完成に至ったものである。

【0005】すなわち、本発明によれば、エチレンとビニルエステルとの共重合体、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体及び直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種のエチレン系重合体成分(A) 50~95重量%、およびメルトフローレートが0.5~50 g/10分、密度が0.86~0.935 g/cm³、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が3.0以下であるシングルサイト触媒で重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体(B) 50~5重量%からなるベース樹脂成分100重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂(C) 2~50重量部、金属水和物(D) 5~250重量部、トリアジン環含有化合物(E) 1~12重量部、およびホウ素系化合物、モリブデン系化合物及び粉末シリコンからなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃性付与化合物(F) 0.5~5重量部を配合してなることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物が提供される。

【0006】また、本発明によれば、上記の難燃性エチレン系樹脂組成物を被覆してなる電線・ケーブルが提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】1. エチレン系重合体成分(A)

本発明において使用されるエチレン系重合体成分(A)は、(a)エチレンとビニルエステルとの共重合体、

(b)エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、又は(c)直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体から選ばれるが、このうち、1種であってもあるいは1種以上であってもよい。

【0009】本発明において使用されるエチレンとビニルエステルとの共重合体は、通常、高圧ラジカル重合法で製造される。エチレンと共重合されるビニルエステルモノマーとしては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフロロ酢酸ビニル等が挙げられるが、この中でも酢酸ビニルが好適に使用される。また、エチレンとビニルエステルとの共重合体は、特性的には、メルトフローレートが0.5~50 g/10分、好ましくは0.5~10 g/10分で、ビニルモノマーの含有量が5~40重量%、好ましくは10~35重量%であることが望ましい。メルトフローレートが0.5 g/10分未満

であると、加工性が低下し、一方、50 g/10分を超えると、得られる樹脂組成物の引張強さ、伸び、硬度、衝撃強度等の機械的特性が低下するので、望ましくない。また、ビニルモノマーの含有量が5重量%未満であると、加工性が低下するとともに充填剤として添加する難燃剤の均一な分散が難しくなり、一方、40重量%を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので、望ましくない。

【0010】本発明において使用されるエチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体は、通常、高圧ラジカル重合法で製造される。エチレンと共重合される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸モノメチル等が挙げられる。この中では、アクリル酸アルキル、特にアクリル酸エチルが好ましい。また、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体は、特性的には、メルトフローレートが0.5~50 g/10分、好ましくは0.5~10 g/10分で、モノマーの含有量が5~40重量%、好ましくは10~35重量%であることが望ましい。メルトフローレートが0.5 g/10分未満であると、加工性が低下し、一方、50 g/10分を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので、望ましくない。また、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルモノマーの含有量が5%未満であると、加工性が低下するとともに充填剤として添加する難燃剤の均一な分散が難しくなり、一方、40重量%を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので、望ましくない。

【0011】本発明において使用される直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3~12の α -オレフィンとの共重合体である。エチレンと共重合される α -オレフィンモノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン等が例示できる。また、直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体は、特性的には、メルトフローレートが0.5~50 g/10分、好ましくは0.5~10 g/10分で、密度が0.86~0.91 g/cm³の範囲にある超低密度であるものが好ましい。メルトフローレートが0.5 g/10分未満

超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので、望ましくない。また、密度が 0.86 g/cm^3 未満であると、製造が困難であり、一方、 0.91 g/cm^3 を超えると、充填剤として添加する難燃剤の均一な分散が難しくなり始めるので、望ましくない。

【0012】直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体は、従来から使用されているチーグラ系触媒、フィリップス系触媒、又はスタンダード系触媒を用いて製造される。チーグラ系触媒は、チタン化合物やバナジウム化合物等の遷移金属化合物からなる主触媒、有機アルミニウム等の有機金属化合物からなる助触媒及びケイ素、チタン、マグネシウム等の酸化物からなる触媒担体から構成される触媒であり、フィリップ系触媒は、酸化クロムからなる主触媒とアルミニウム等の酸化物からなる触媒担体から構成される触媒であり、スタンダード系触媒は、酸化モリブデンからなる主触媒とアルミニウム等の酸化物からなる触媒担体から構成される触媒である。重合反応は、通常、温度 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ で、圧力が高圧 (50 MPa 以上)、中圧 ($10 \sim 50 \text{ MPa}$) あるいは低圧 (常圧 $\sim 10 \text{ MPa}$) のいずれかの重合条件下で行われる。また、重合方法は、特に限定されるものではなく、溶液重合法、懸濁重合法、スラリー重合法、気相重合法等のいずれの方法も使用することができる。

【0013】本発明においては、前記した (a) エチレンとビニルエステルとの共重合体、(b) エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、または (c) 直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種のエチレン系重合体成分 (A) は、後述するシングルサイト触媒を使用して重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体

(B) と混合されてベース樹脂成分を構成する。その際、エチレン系重合体成分 (A) の配合割合は、ベース樹脂成分に対して、 $50 \sim 95$ 重量%、好ましくは $55 \sim 75$ 重量%である。エチレン系重合体成分 (A) の配合割合が 50 重量%未満であると、充填する難燃剤の均一な分散が困難になるばかりでなく、成形加工性が低下し、一方、 95 重量%を超えると、成形物の硬度が低下するとともに耐熱性が低下するため、必要な熱老化性が得られないので、望ましくない。

【0014】2. 直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体 (B)

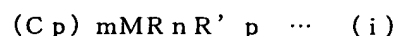
本発明のベース樹脂成分を構成するもう 1 つの成分は、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) である。かかる直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体は、拘束された幾何形状を有する同種の触媒活性点を持つシングルサイト触媒を用いて、エチレンと炭素数 $3 \sim 12$ の α -オレフィンとを共重合させることにより製造される。エチレンと共重合させる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキ

セン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。これらの中では、得られる難燃性エチレン系樹脂組成物の機械的特性や加工性等の点から、1-オクテンが特に好ましい。さらに、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体において、直鎖状という意味は、例えば少量の長鎖分岐を含有していても、実質的には直鎖状であればよいということである。

【0015】また、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体は、物性的には、メルトフローレートが $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ で、密度が $0.86 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.86 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ で、さらにはサイズ排除クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 3.0 以下、好ましくは 2.5 以下であることが必要である。メルトフローレートが 0.5 g/10分 未満であると、加工性が悪く、一方、 50 g/10分 を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので、望ましくない。また、密度が 0.86 g/cm^3 未満であると、製造が困難であり、一方、 0.935 g/cm^3 を超えると、充填剤として添加する難燃剤の均一な分散が難しくなるので、望ましくない。そのため、上記のように密度が 0.91 g/cm^3 以下のいわゆる超低密度のものが好ましい。さらに、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 3.0 を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので、望ましくない。なお、この重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比は、分子量分布の指標となる値であり、小さいほど分子量分布が小さいことを意味する。

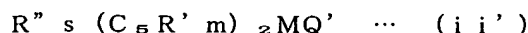
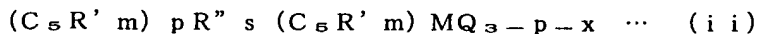
【0016】本発明において上記直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体の製造に使用されるシングルサイト触媒は、活性点が同種 (シングルサイト) であることからこのように呼ばれ、別名としてメタロセンあるいは発明者の名前からカミンスキー触媒とも呼ばれている。この触媒成分としては、特開平 8-134121 号、特表平 8-509773 号、特表平 8-510290 号、特開平 6-306121 号、および特表平 7-500622 号公報に記載されている下記の (i) \sim (iii) で表される化合物等を例示できる。

式 (i) :



で表される遷移金属化合物。(式中、Cp は未置換または置換シクロペンタジエニル基であり、M は周期表第 4 \sim 10 族の遷移金属であり、R 及び R' は互いに独立してハロゲン原子、炭素原子数 $1 \sim 20$ の炭化水素基またはヒドロカルボキシル基であり、m は $1 \sim 3$ 、n は $0 \sim 3$ 、p は $0 \sim 3$ の数であるが、 $m+n+p$ は M の酸化状態 (価数) に等しい。)

式 (i i) :

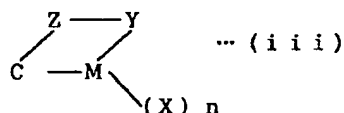


で表される遷移金属化合物。(式中、 C_5R' は未置換または置換シクロペンタジエニル基であり、その中の R' は互いに独立して水素原子または炭素原子数 1~20 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基あるいは互いに結合して $C_4 \sim C_6$ 環の一部を形成する 2 個の炭素原子であり、 R'' は 1 個またはそれ以上の炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リンもしくは窒素原子またはそれらの組み合わせであり、これらは 2 個の C_5R' m 環上を置換してそれらを橋渡しする基または 1 個の C_5R' m 環上を置換して M に橋渡しする基を含有し、 p が 0 である場合には x は 1 であり、その他の場合には x は常に 0 であり、各 Q は互いに独立して炭素原子数 1~20 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはハロゲン原子であり、 Q' は炭素原子数 1~20 のアルキリデン基であり、 s は 0 または 1 であり、 s が 0 である場合には m は 5 であり且つ p が 0、1 または 2 であり、 s が 1 である場合には m は 4 であり且つ p が 1 である。)

式 (i i i) :

【0017】

【化1】



【0018】で表される遷移金属化合物。(式中、 M は周期表第 3~10 族またはランタノイドの金属原子であり、 C_p は M に η^5 結合様式で結合している未置換または置換シクロペンタジエニル基であり、 Z はホウ素または周期表第 14 族の元素、そして場合に応じて硫黄原子または酸素原子を含有する原子団であり、該原子団は 20 個までの水素原子以外の原子を有するか、または C_p 及び Z は一緒になって縮合環系を形成し、 X は互いに独立してアニオン性配位子または 30 個までの水素原子以外の原子を有する中性ルイス塩基配位子であり、 n は 0、1、2、3 または 4 であり、且つ M の原子価より 2 少ない数であり、 Y は Z 及び M と結合するアニオン性または非アニオン性配位子で、窒素原子、リン原子、酸素原子または硫黄原子を含んでおり、20 個までの水素原子以外の原子を有するか、または必要に応じて Y と Z は共同で縮合環系を形成する。)

上記のシングルサイト触媒には、さらに活性化共触媒を含有することができる。共触媒としては、高重合度または低重合度のアルミノオキサン、特にメチルアルミノオキサンが好適である。また、いわゆる変成アルミノオキサンも共触媒として適している。直鎖状エチレン- α -

オレフィン共重合体の重合は、特に限定されないが、好ましくは溶液重合法、懸濁重合法、スラリー重合法、気相重合法等のいずれかの方法により行われる。その際、一般的な重合反応条件は、温度が 0~250℃、圧力が高圧 (50MPa 以上)、中圧 (10~50MPa) あるいは低圧 (常圧~10MPa) のいずれかである。

【0019】3. 官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C)

本発明において使用される官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) は、エチレン系樹脂を官能基含有化合物でもって変性処理して得られたものである。変性処理に使用する官能基含有化合物としては、フマル酸、アクリル酸、イタコン酸、メタクリル酸、ソルビン酸、クロトン酸またはシトラコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物または 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等の酸無水物；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルまたはアリルグリシジルーエーテル等のエポキシ化合物；アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルまたはポリエチレングリコールモノアクリレート等のヒドロキシ化合物；アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムまたはアクリル酸亜鉛等の金属塩；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたは γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物が挙げられる。変成されるエチレン系樹脂は、特に限定されることはなく、あらゆるエチレン系樹脂を使用することができる。例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体、直鎖状・低密度エチレン- α -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、並びに上述のシングルサイト触媒を使用して重合されたエチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。変成処理に使用する官能基含有化合物の量は、変成されるエチレン系樹脂に対して、通常、約 0.01~10 重量%の範囲である。また、変成処理は、下記に例示するような溶液法、懸濁法、熔融法等といった公知のいずれかの方法により行われる。すなわち、溶液法の場合は、無極性有機溶媒中にエチレン系樹脂と官能基含有化合物を投入し、さらにラジカル開始剤を添加して 100~160℃の高温に加熱することにより行われる。この際、無極性有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン並びにテトラクロロエタン等が、また、ラジカル開始剤として

は、2, 6-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキセン-3 並びにベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物等が用いられる。また、懸濁法の場合は、水等の極性溶媒中にエチレン系樹脂と官能基含有化合物を投入し、さらに前記のラジカル開始剤を添加後高圧下で100℃以上に加熱することにより行われる。さらに、溶融法の場合は、合成樹脂の分野において慣用の溶融混練機である押出機やバンバリーミキサー等を用いてエチレン系樹脂、官能基含有化合物、及びラジカル開始剤を溶融混練することにより行われる。

【0020】本発明においては、上記官能基含有化合物変性エチレン系樹脂は、1種あるいは1種以上を混合して用いてよく、物性的には、メルトフローレートが0.1~50g/10分、密度が0.86~0.95g/cm³のものが好ましい。メルトフローレートが0.1g/cm³未満であると、加工性が低下し、一方、50g/10分を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので望ましくない。また、密度が0.86g/cm³未満であると、製造が困難であり、一方、0.95g/cm³を超えると、充填剤として添加する難燃剤を均一に保持することが困難となり、難燃剤配合の効果が低下するので望ましくない。

【0021】本発明においては、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂は、ベース樹脂成分と充填剤として添加する難燃剤との親和性を増し、これらの界面で応力緩和作用により、均一に難燃剤が分散した樹脂組成物を与える効果を持つ。難燃剤が均一に分散すると、得られる樹脂組成物の加工性、耐酸性、白化防止性などが良好な樹脂組成物を得ることができる。官能基含有化合物変性エチレン系樹脂の配合量は、前記したベース樹脂成分100重量部に対して、2~50重量部、好ましくは2~30重量部である。配合量が2重量部未満であると、上述の効果が不十分となり、一方、50重量部を超えると、得られる樹脂組成物の可撓性等の機械的特性が低下するので望ましくない。

【0022】4. 金属水和物 (D)

本発明においては、前述したように、エチレン系重合体成分 (A) 及びシングルサイト触媒で重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) からなるベース樹脂成分に、該ベース樹脂成分と後述する充填剤 (難燃剤、難燃性付与化合物) との親和性を増す作用を有する官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) と共に、金属水和物 (D) 及びトリアジン環含有化合物 (E) からなる難燃剤成分、並びに難燃性付与化合物 (F) を配合する。

【0023】本発明において使用される金属水和物

(D) は、一般に難燃剤として知られたものならば何でもよく、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、

ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化スズの水和物、硼砂等の金属化合物の水和物を例示することができる。これらのうち、加工性の点から融点が高い水酸化マグネシウムが特に好ましい。金属水和物の表面は、分散性や流動性を向上するため、ステアリン酸、オレイン酸あるいはパルミチン酸等の脂肪酸またはその金属塩、パラフィン、ワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機ボランまたは有機チタネート等で表面処理を施すことが好ましい。なかでも、特開平2-38434号公報に開示したアミノシラン系カップリング剤で表面処理された金属水和物は、対白化性に顕著な効果が見られるので特に好ましい。金属水和物の配合量は、前記したベース樹脂成分100重量部に対して、5~250重量部、好ましくは150~250重量部である。配合量が5重量部未満であると、水和水放出による組成物熱量低下が十分とならず難燃性が不足し、一方、250重量部を超えると、成形加工性が悪化するばかりでなく、得られる成形品の機械的特性、低温特性、柔軟性等が悪化するので望ましくない。

【0024】5. トリアジン環含有化合物 (E)

本発明において使用されるトリアジン環含有化合物

(E) は、一般に難燃剤として知られたものならば何でもよく、例えば、メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1, 3-ヘキシレンジメラミン等を例示することができる。これらのうち、メラミンシアヌレートが好適に使用される。トリアジン環含有化合物の配合量は、前記したベース樹脂成分100重量部に対して、1~12重量部、好ましくは5~10重量部である。配合量が1重量部未満であると、この化合物から燃焼不活性ガス (窒素ガス) の発生が有意とならず、他の難燃剤との相乗効果を発揮しない。一方、12重量部を超えても難燃性の効果はそれほどあがらず、むしろ成形加工性や得られる成形品の機械的特性等に悪影響が生じることがあり、望ましくない。

【0025】6. 難燃性付与化合物 (F)

本発明において使用される難燃性付与化合物 (F) は、ホウ素系化合物、モリブデン系化合物、又は粉末シリコンから選ばれるが、このうち、1種であってもあるいは1種以上であってもよい。難燃性付与化合物は、前記した難燃剤の金属水和物 (D)、トリアジン環含有化合物 (E) と相俟って、火垂れ (ドリップ) 現象を防止し、高度の難燃性を付与する作用をもつ。かかる難燃性付与化合物としては、具体的には、ホウ素系化合物の場合は、ホウ酸、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マンガン等が、モリブデン系化合物の場合は、三酸化モリブデン、モリブデ

ン酸カルシウム亜鉛、塩基性モリブデン亜鉛、モリブデン酸カルシウム等が、粉末シリコンの場合は、有機オルガノポリシロキサン粉末、例えばジメチルポリシロキサン粉末等が挙げられる。難燃性付与化合物の配合量は、前記したベース樹脂成分100重量部に対して、0.5～5重量部、好ましくは1～4重量部である。配合量が0.5重量部未満であると、他の難燃剤と相乗効果がみられにくくなる。一方、5重量部を超えても難燃性、特にドリップ性の効果はそれほどあがらず、むしろ成形加工性や得られる成形品の機械的特性等に悪影響が生じることがあり、望ましくない。

【0026】なお、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物に配合する添加剤である、金属水和物(D)、トリアジン環含有化合物(E)および難燃性付与化合物(F)の平均粒度は、樹脂への分散性、難燃性の効果の点から、40 μ m以下であることが好ましく、特に0.1～20 μ mの範囲にある微粉末状のものがより好ましい。

【0027】7. 難燃性樹脂組成物

本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、本発明の特性を損なわない範囲で使用目的に応じて、各種添加剤や補助資材を配合することができる。この各種添加剤や補助資材としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、加工性改良剤、充填剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、気泡防止剤、着色剤、カーボンブラック等を挙げることができる。また、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物には、その使用目的に応じてベース樹脂成分に本発明の特性を損なわない範囲で他のオレフィン系樹脂を少量配合することもできる。さらに、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物に架橋剤、例えば有機過酸化物、硫黄またはシラン系架橋剤並びに架橋助剤を添加させて架橋させたり、電離性放射線を照射させる等して架橋させることもでき、これを導体上に被覆することもできる。上記の各種添加剤、補助資材、他のオレフィン系樹脂、架橋剤等は、本発明のベース樹脂成分及び／又は官能基含有化合物変性エチレン系樹脂の各々に配合してもよいし、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物に配合してもよい。

【0028】本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、所定量の上記成分(A)～(F)に、必要に応じて上記各種添加剤、補助資材、架橋剤等を適当量配合して、一般的な方法、例えばニーダー、パンバリーミキサー、コンティニューアスミキサーあるいは押出機を用いて均一に混合混練することにより調製することができる。次いで、本発明の電線・ケーブルは、上記調製された難燃性エチレン系樹脂組成物を加熱熔融させた後、電線・ケーブルの芯線上に絶縁層やシース層として押出成形して被覆することにより製造することができる。

【0029】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるもの

ではない。なお、本明細書中で用いられた物性値及び実施例で評価された評価物性値は、それぞれ次にまとめた測定方法によるものである。

【0030】[測定方法]

1. メルトフローレート

JIS K6760に準拠して行い、荷重2.16kg、測定温度190℃で測定した。数値が小さいと、加工性が悪くなる。

2. 密度

JIS K6760に準拠して行った。

3. フローレシオ

JIS K6760に準拠して行った。荷重21.6kg、測定温度190℃で測定されたフローインデックスを上記のメルトフローレートで割った数値である。数値が高いと、加工性が良いとされる。

4. 引張強さ及び伸び

JIS K6760に準拠して行った。評価試料のシート厚さは1mmとし、引張速度500mm/分で3号ダンベルを用いて測定した。

5. 熱老化残率

JIS K6723に準拠して行った。引張強さ及び伸びを100℃、240時間加熱後の試料について行い、試験前の結果と比較した。熱老化残率は、数字が小さいほど熱老化が起こりやすく、熱安定性に欠けることを示す。

6. 硬度

ASTM D2240に準拠して行った。評価試料のシート厚さは6mmのものを用了。

7. 加熱変形性

JIS K-3005に準拠して行った。評価試料は35mm角の厚さ2mmのものを用了、120℃で予熱1時間後に、2kg荷重で120℃1時間後の厚みの変化を測定した。加熱変形性は、小さいほど変形が少ないことを示す。

8. 酸素指数

JIS K7201に準拠して行った。評価試料のシート厚さは3mmのものを用了。酸素指数が大きいほど難燃性がより優れていることを示す。

9. 燃焼試験

UL94規格に準拠して行った。評価試料のシート厚さは1.5mmのものを用了。

10. 垂直トレイ燃焼試験

CSA規格(C22.2 No. 0.3-92)による垂直トレイ燃焼試験FT-4に準拠して行った。実施例／比較例に記載した組成物を用いて被覆製造された24×24AWGケーブル(外径16.3mm)を供試した。バーナーで20分間炎をかざし、消火後バーナーの下端より150cmを越えて燃焼しない場合を合格とした。

【0031】次に示す実施例1～3及び比較例では、以

下の原材料が用いられた。

〔原材料〕

1：エチレン系重合体成分（A）

（A）-1：エチレン-酢酸ビニル共重合体、メルトフローレート 4 g/10分、酢酸ビニル含有量 25重量%

2：直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体（B）

（B）-1：シングルサイト触媒を用いて製造したメルトフローレート0.8 g/10分、密度0.902 g/cm³、Mw/Mn 2.4のエチレン-1-オクテン共重合体。この共重合体は、主鎖の炭素原子1000個あたりに0.01～3個の割合の長鎖分岐を含有している。

3：官能基含有化合物変性エチレン系樹脂（C）

（C）-1：無水マレイン酸変性エチレン-ヘキセン-1共重合体、メルトフローレート1.0 g/10分、無水マレイン酸変性量0.4重量%

4：金属水和物（D）

（D）-1：アミノシラン処理水酸化マグネシウム

（D）-2：ステアリン酸処理水酸化マグネシウム

5：トリアジン環含有化合物（E）

（E）-1：メラミンシアヌレート

6：難燃性付与化合物（F）

（F）-1：ホウ酸亜鉛

（F）-2：モリブデン酸カルシウム亜鉛

（F）-3：ジメチルポリシロキサン

7：各種添加剤、補助資材（G）

（G）-1：ジラウリルチオジプロピオネート（酸化防止剤）

（G）-2：テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（酸化防止剤）

（G）-3：ステアリン酸カルシウム（滑剤）

【0032】〔試料の調製法〕 所定の原材料を配合した組成物をバンバリーミキサーで160℃で5分間混練した後、造粒してペレットを得た。得られたペレットを用いて熱プレス成形機により温度160℃、圧力150 kg/cm²で予熱5分間、加圧3分間で成形することにより、数種の厚みを持つ評価用のシートを調製し、上記に掲げた評価を行った。また、得られたペレットを用いて被覆製造された24×24 AWG規格のケーブル（外径16.3 mm）を10. 垂直トレー燃焼試験に供試した。

【0033】〔実施例1～3〕／〔比較例〕 実施例1～3又は比較例として、表1に記載の原材料を配合した組成物を上記試料の調製法に従って混練、造粒、成形して評価用のシート及びケーブルを調製し、所定の測定方法に従って評価した。その評価結果は、表2に示した。

【0034】

【表1】

単位：重量部

原材料	比較例	実施例		
		1	2	3
ベース樹脂成分				
(A) - 1 64重量%				
(B) - 1 36重量%	100	100	100	100
官能基含有化合物変性エチレン系樹脂				
(C) - 1	20	20	20	20
金属水和物				
(D) - 1	170	170	170	170
(D) - 2	25	25	25	25
トリアジン環含有化合物				
(E) - 1		6.8	6.8	6.8
難燃性付与化合物				
(F) - 1		1.7		
(F) - 2			1.7	
(F) - 3				1.7
各種添加剤、補助資材				
(G) - 1	0.7	0.7	0.7	0.7
(G) - 2	0.7	0.7	0.7	0.7
(G) - 3	5.1	5.1	5.1	5.1

注：(A) - 1 エチレン-酢酸ビニル共重合体
 (B) - 1 メタロセン直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体、メルトフローレート0.8g/10分、密度0.902g/cm³、Mw/Mn2.4
 (C) - 1 無水マレイン酸変性エチレン系樹脂
 (D) - 1 アミノシラン処理水酸化マグネシウム
 (D) - 2 ステアリン酸処理水酸化マグネシウム
 (E) - 1 メラミンシアヌレート
 (F) - 1 ホウ酸亜鉛
 (F) - 2 モリブデン酸カルシウム亜鉛
 (F) - 3 ジメチルポリシロキサン
 (G) - 1 酸化防止剤
 (G) - 2 酸化防止剤
 (G) - 3 ステアリン酸カルシウム

【0035】

* * 【表2】

評価結果	比較例	実施例		
		1	2	3
メルトフローレート (g/10分)	0.03	0.08	0.06	0.05
密度 (g/cm ³)	1.461	1.468	1.468	1.447
フローレシオ	300	233	200	220
引張強さ (Mpa)	12.0	12.0	11.9	11.6
伸び (%)	360	400	280	320
熱老化残率 引張強さ (%)	97	107	98	103
熱老化残率 伸び (%)	76	69	72	99
硬度	54	55	53	53
炭素指数	33	32	32	32
燃焼試験 UL94	V-0	V-0	V-0	V-0
垂直トレイ燃焼試験 CSAFT-4	不合格	合格	合格	合格

【0036】表1及び表2から明らかなように、実施例 50 1～3に示す本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、

比較例のものとはほぼ同等の加工性と、引張強さ、伸び、硬度、安定性等の機械的特性と、さらに熱安定性をもつばかりでなく、燃焼試験結果も非常に良好で、これを被覆してなるケーブルの垂直トレー燃焼試験では、比較例と比べてさらに高度の難燃性を示した。これは、塩化ビニル樹脂化合物に匹敵する難燃性を持つ電線被覆に好適に使用できる難燃性エチレン系樹脂組成物であり、電線・ケーブルであった。

【0037】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、それ自体の酸素指数が大きい難燃性を持つ特定のエチレン系重合体成分とシングルサイト触媒を使用して重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体からなる特定の配合比のベース樹脂成分に、さらに官能基含有化合物変性エチレン系樹脂*

10 *を配合することにより、難燃剤を多量に配合しても加工性、得られた樹脂組成物の機械的特性、さらに熱安定性の点で、十分な実用価値がある。加えて、難燃剤として、金属水和物及びトリアジン環含有化合物の他に、ホウ素系化合物、モリブデン系化合物および粉末シリコンから選ばれる少なくとも1種の難燃性付与化合物を配合することにより、これが組成物の火垂れ性をほとんど完全に無くし、他の難燃剤と相乗効果を示し、塩化ビニル樹脂化合物に匹敵しこれを代替できる垂直トレー燃焼試験成績を示す。また、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、いわゆるノンハロゲン組成物であるので、燃焼させても有毒な分解ガスは発生せず、環境にも安全な組成物であり、これを被覆した電線・ケーブルは、非常に利用価値が高いものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 B 3/44
/(C 0 8 L 23/08
23:26
83:04)

H 0 1 B 3/44

F

F ターム(参考) 4J002 BB051 BB052 BB061 BB071
BB151 BB152 BB203 BB213
BN033 BN053 CP034 DE066
DE076 DE096 DE098 DE146
DE188 DE266 DE286 DK006
DK008 EU187 FD134 FD136
FD137 FD138 GQ01
5G305 AA02 AA14 AB15 AB25 AB35
AB36 BA15 BA22 BA26 CA01
CA04 CA06 CA40 CA51 CA55
CB15 CB19 CC02 CC03 CC11
CD13